

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 7 月 1 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 0 0 4 9 3 号

出 願 人

Applicant (s):

オイレス工業株式会社  
東洋炭素株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 1 0 月 6 日

Patent Office

及 川 耕 造

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 H11008  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤  
 沢事業場内

---

【氏名】 坂入 良和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤  
 沢事業場内

【氏名】 志村 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市桐原町 8 番地 オイレス工業株式会社藤  
 沢事業場内

【氏名】 黒瀬 講平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目 7 番 12 号 東洋炭素  
 株式会社内

【氏名】 楠山 寿己

【発明者】

【住所又は居所】 香川県三豊郡詫間町松崎 2791 東洋炭素株式会社詫  
 間工場内

【氏名】 井元 秀紀

【発明者】

【住所又は居所】 香川県三豊郡詫間町松崎 2791 東洋炭素株式会社詫  
 間工場内

---

【氏名】 垣見 英昭

【特許出願人】

【識別番号】 000103644

【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 丁目 3 番 2 号

【氏名又は名称】 オイレス工業株式会社

【代表者】 江草 利幸

【特許出願人】

【識別番号】 000222842

【氏名又は名称】 東洋炭素株式会社

---

【代表者】 近藤 照久

【代理人】

【識別番号】 100086416

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾関 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018234

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性膨張黒鉛シート及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

五酸化燐及び燐酸塩が含有されて成る耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 2】

上記五酸化燐の含有量が 0. 0 5 ~ 5. 0 重量%、上記燐酸塩が 1 ~ 1 6 重量%の割合で含有されている請求項 1 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 3】

燐酸塩が、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される、請求項 1 又は 2 に記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 4】

7 0 0 ℃の空气中において 3 時間暴露した時の酸化消耗率が 1 0 % 未満である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シート。

【請求項 5】

黒鉛原料を強酸及び燐酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項 6】

黒鉛原料を強酸で処理した酸処理黒鉛原料に、燐酸と燐酸塩を添加した原料を用いて、製造することを特徴とする耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項 7】

燐酸は、オルト燐酸、メタ燐酸、ポリ燐酸、ポリメタ燐酸から選択される、請求項 5 又は 6 に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項 8】

燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法。

【請求項 9】

請求項 5～8 のいずれか一項に記載の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によって得られた、五酸化リンが 0.05～5.0 重量%、磷酸塩が 1～16 重量%の割合で含有されている耐熱性膨張黒鉛シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は膨張黒鉛シート及びその製造方法に関し、更に詳しくは、耐熱性や耐酸化消耗性が極めて優れた膨張黒鉛シート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

膨張黒鉛シートは天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等の黒鉛を、濃硫酸、濃硝酸、濃硫酸と塩素酸カリウム、濃硫酸と硝酸カリウム、又は過酸化水素等の強酸化剤、臭素あるいは塩化アルミニウム等のハロゲン化物で処理することにより層間化合物を形成し、この層間化合物の形成された黒鉛粒子（酸処理黒鉛原料）を急激に加熱、例えば 950℃ 以上の高温で 1～10 秒間処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子を形成し、この膨張黒鉛粒子を結合剤の存在下又は不存在下で圧縮成形ないしロール成形して製造される。このように製造された膨張黒鉛シートは、種々優れた特性を有し、例えばガスケット、シーリング、断熱材、クッション材等の広い分野に於いて有効に使用されている。

【0003】

また、従来この種膨張黒鉛シートに使用される膨張黒鉛粒子としては、その膨張倍率が低いもの、例えば 20～70 倍程度のものでは、結合剤の不存在下でのシート化は成形が困難で接着剤を用いる必要があり、この接着剤使用による純度の低下及び各種物性の低下という難点がある。

では、黒鉛のみでシートを製造できるため、純度が高く、このため各種物性に優れたものとなる。従って、現在膨張黒鉛シートの製造には、通常高倍率の膨張黒

鉛粒子が使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の膨張黒鉛シートは空气中、とくに700℃以上の高温の空气中において、耐熱性に問題があり、結果として黒鉛の酸化消耗を惹起するという、所謂酸化消耗率が高いという致命的な欠点がある。

【0006】

この難点を解決するものとして、低膨張黒鉛粒子を用い、且つ磷酸または磷酸塩の酸化抑制処理を施した膨張黒鉛シートも開発されている（特公昭54-30678号）。このものでは磷酸または磷酸塩を使用することにより、接着剤なしで低膨張黒鉛粒子を用いてシート化できる旨開示されているが、たとえシート化できても基本的に接着剤を用いていないので膨張黒鉛シートとしての各種物性特に機械的特性、シートの均一性等が満足できない。しかも加えて、耐酸化性が向上する旨記載されているが、これも不十分で、特に長時間暴露した場合の耐酸化消耗性が激しく、決して満足のいくものではない。

【0007】

本発明は前記諸点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空气中での酸化消耗率が低く耐熱性に優れ、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートおよびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、五酸化磷および磷酸塩が所定の割合で含有されてなる膨張黒鉛シートは、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空气中での酸化消耗率が低く、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得るとの知見を得た。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたもので、各発明の要旨は次の通りである。

【0009】

本発明の第一の態様の耐熱膨張黒鉛シートは、五酸化燐及び燐酸塩が含有されてなる。

#### 【0010】

第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、当該シート中に五酸化燐および燐酸塩が含有されているので、耐熱性に優れ、700℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く、高温使用条件下での各種用途に適用することができる。また、当該シートはこの種膨張黒鉛シートとして要求される諸性質を具備しており、その他の各種性能を満足し得る。

#### 【0011】

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、該シート中に五酸化燐が0.05～5.0重量%、燐酸塩が1～16重量%の割合で含有されている。

#### 【0012】

本発明の第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、シート中の五酸化燐の含有量が0.05重量%未満では該シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められない。また、燐酸塩の含有量が1重量%未満では、十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、また16重量%を超えて含有させると、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

#### 【0013】

本発明の第三態様の耐熱性膨張黒鉛シートでは、第一又は第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シート中に含有される燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される。

#### 【0014】

本発明の第三態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、第一又は第二の態様の耐熱性膨張黒鉛シートにおいて、当該シート中に含有される燐酸塩は、第一燐酸リチウム、第二燐酸リチウム、第一燐酸カルシウム、第二燐酸カルシウム、第一燐酸アルミニウム及び第二燐酸アルミニウムから選択される。3時間暴露した時の酸化消耗率が10%未満である。

#### 【0015】

本発明の第四の態様の耐熱性膨張黒鉛シートによれば、該シート中に所定量の割合で五酸化リンとリン酸塩とが含有されているので、耐熱性に優れ、高温条件下に長時間暴露した場合においても酸化消耗率が極めて低い。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の第五の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を強酸及びリン酸で処理した酸処理黒鉛原料に、リン酸塩を加え、乾燥し、引き続き膨張化処理を施して膨張黒鉛粉末を得、これを圧縮成形あるいはロール成形してシート化するものである。

## 【 0 0 1 7 】

また本発明の第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法は、黒鉛原料を酸で処理した酸処理黒鉛原料に、リン酸とリン酸塩とを添加し、乾燥し、引き続き膨張化処理を施して膨張黒鉛粉末を得、これを圧縮成形あるいはロール成形してシート化するものである。

## 【 0 0 1 8 】

この際の強酸としては、硫酸が例示できる。また膨張化処理としては、膨張化温度 900℃ 以上、好ましくは 950～1200℃ 程度の温度で、200～300 倍程度に膨張せしめることが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五及び第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、リン酸は、オルトリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、ポリメタリン酸から選択される。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の第七の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛粒子に均一に配合されたリン酸は加熱による膨張化処理の工程において、脱水反応により五酸化リン ( $P_2O_5$ ) を生成し、圧縮成形あるいはロール成形によりシート中に所定量の割合で含有される。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第八の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法では、第五又は第六の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法において、リン酸塩は、第一リン酸リチウム



、第二磷酸リチウム、第一磷酸カルシウム、第二磷酸カルシウム、第一磷酸アルミニウム及び第二磷酸アルミニウムから選択される。

【0022】

本発明の第九の態様の耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法によれば、酸処理黒鉛原料に均一に配合された磷酸塩は加熱による膨張化処理の工程においても、殆ど変化せずに磷酸塩のままシート中に含有される。従って、当該製造方法によって製造された耐熱性膨張黒鉛シート中には、所定量の割合で五酸化燐と磷酸塩が含有されている。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

耐熱性膨張黒鉛シートの製造方法について説明する。

本発明に於いて酸処理黒鉛原料とは、黒鉛を常法に従って硫酸と酸化剤とで処理し、常法に従って乾燥させた原料であり、従来から使用されてきたものである。更に詳しくは、従来公知の過酸化水素等の酸化剤を用いて、酸例えば硫酸を用いて黒鉛を酸処理し、これを常法、通常100～120℃程度で乾燥させたものである。尚、本発明に於いては、この際磷酸を硫酸と共に用いて処理したものも含まれる。酸処理黒鉛原料について更に詳しく説明すると以下の通りである。

(A) 黒鉛原料を硫酸で処理した酸処理黒鉛原料

(B) 黒鉛原料を硫酸及び磷酸で処理した酸処理黒鉛原料

本発明に於いては、上記の酸処理黒鉛原料のいずれかが使用される。

【0024】

これ等のいずれかの酸処理黒鉛原料を用いて、(A)の場合には、磷酸と磷酸塩を同時に、又は磷酸を最初に加え、後から磷酸塩を加え、また(B)の場合には、磷酸塩を加えて、以後常法に従って好ましくは950～1200℃程度の膨

この際の黒鉛としてはやはり従来から使用されてきた各種黒鉛原料、例えば天然黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解黒鉛等が広く使用される。

## 【0026】

酸処理黒鉛粉末に均一に配合される燐酸としては、オルト燐酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、メタ燐酸 ( $\text{HPO}_3$ )、ポリ燐酸、具体的にはピロ燐酸 ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、トリポリ燐酸 ( $\text{H}_5\text{P}_8\text{O}_{10}$ )等の鎖状縮合燐酸、ポリメタ燐酸、具体的にはトリメタ燐酸、テトラメタ燐酸等の環状縮合燐酸から選択され、通常水溶液の形態で使用される。

## 【0027】

また、上記燐酸とともに均一に配合される燐酸塩としては、第一燐酸塩および第二燐酸塩が使用され、中でもアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩が好ましく、とくにリチウムおよびカルシウムが好ましい。また金属塩として、アルミニウム塩を使用することもできる。具体的には、第一燐酸リチウム ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ )、第二燐酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{HPO}_4$ )、第一燐酸カルシウム [ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ]、第二燐酸カルシウム ( $\text{CaHPO}_4$ )、第一燐酸アルミニウム [ $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ]、第二燐酸アルミニウム [ $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ ] が挙げられ、これら燐酸塩は水溶液の形態あるいは懸濁液の形態で使用される。

## 【0028】

次いで、膨張黒鉛原料を好ましくは  $950 \sim 1200^\circ\text{C}$  の高温で  $1 \sim 10$  秒間程度処理して分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して  $200 \sim 300$  倍程度に膨張させた膨張黒鉛粒子を形成したのち、この膨張黒鉛粒子を圧縮成形或いはロール成形して膨張黒鉛シートを作製する。

## 【0029】

このようにして得られた膨張黒鉛シート中には、燐酸の脱水反応によって生成した五酸化燐 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) と燐酸塩が含有される。膨張黒鉛シート中に含有される五酸化燐および燐酸塩の含有量の多寡が、該膨張黒鉛シートの耐熱性、延いては膨張黒鉛シートの酸化消耗率の良否を左右することになる。

## 【0030】

本発明では、五酸化燐が  $0.05$  重量%  $\sim 5.0$  重量%、好ましくは  $0.2 \sim 2.0$  重量%、燐酸塩が  $1 \sim 16$  重量%、好ましくは  $2 \sim 10$  重量%の割合で含有されている膨張黒鉛シートが耐熱性、延いては耐酸化消耗性に優れていること

を確認した。

【0031】

膨張黒鉛シート中の五酸化燐の含有量が0.05重量%未満では、膨張黒鉛シートの酸化消耗率を著しく低下せしめることができず、また、5.0重量%を超えて含有させても酸化消耗率の低下に効果が認められず、却って燐酸の脱水反応による五酸化燐の生成時に白煙を生じ、環境衛生上好ましくない。

【0032】

また、燐酸塩の含有量が1重量%未満では十分な酸化消耗率の低下に効果が認められず、また16重量%を超えて含有させると、膨張黒鉛シートに形成した際に、該シートを硬くする傾向を示し、該膨張黒鉛シートの具有する可撓性を阻害することになる。

【0033】

上述の五酸化燐を0.05～5.0重量%及び燐酸塩を1～16重量%含有した本発明の膨張黒鉛シートの諸性質はつぎの通りである。

厚さ (mm) : 0.2～1.5

嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) : 0.8～1.1

引張強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ) : 40～60

圧縮率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ , %) : 10～25

復元率 ( $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ , %) : 25～45

【0034】

また、上述の五酸化燐を0.05～5.0重量%および燐酸塩を1～16重量%含有した本発明の膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果はつぎのとおりである。

【0035】

図1は、燐酸塩の含有量を4重量%と一定にし、五酸化燐の含有量を種々変化

させた場合の膨張黒鉛シートの酸化消耗率と重量減少率との関係を示すグラフである。

シートの酸化消耗率を重量減少率で表したものである。

【0036】

試験結果を示すグラフから、五酸化磷および磷酸塩を含有する膨張黒鉛シートは、700℃、3時間という厳しい条件下においても酸化消耗、すなわち重量減少率が10%未満と極めて低いことが判る。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0038】

【実施例1～20】

濃度98%の濃硫酸300重量部を攪拌しながら、酸化剤として過酸化水素の60%水溶液5重量部を加え、これを反応液とした。この反応液を冷却して10℃の温度に保持し、粒度30～80メッシュの天然鱗片状黒鉛粉末100重量部を添加し、30分間反応を行った。反応後、吸引濾過して酸処理黒鉛を分離し、該酸処理黒鉛を300重量部の水で10分間攪拌して吸引濾過するという洗浄作業を2回繰り返し、酸処理黒鉛から硫酸分を十分除去した。

【0039】

次いで、硫酸分を十分除去した酸処理黒鉛を110℃の温度に保持した乾燥炉で3時間乾燥し、これを酸処理黒鉛原料とした。

【0040】

酸処理黒鉛原料100重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸として濃度84%のオルト磷酸水溶液0.16～3.5重量部と、磷酸塩として濃度50%の第一磷酸アルミニウム水溶液2～38重量部をメタノール10重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。

【0041】

この湿潤性を有する混合物を、120℃の温度に保持した乾燥炉で2時間乾燥した。

【0042】

これを、1000℃の温度で5秒間処理して、分解ガスを発生せしめ、そのガス圧により黒鉛層間を拡張して膨張黒鉛粒子（膨張倍率240倍）を形成した。

この膨張処理工程において、成分中のオルト燐酸は脱水反応を生じて五酸化燐を生成し、また第一燐酸アルミニウムはほとんど変化せずに五酸化燐と共存して含有されていることを確認した。この膨張黒鉛粒子をロール間隙 0.33 mm でロール成形し、厚さ 0.36 mm の膨張黒鉛シートを作製した。

## 【0043】

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表 1～表 5 に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量％で表示した。

## 【0044】

膨張黒鉛シートの酸化消耗率の評価は、膨張黒鉛シートを 700℃ の温度に保持した空气中に 3 時間静置した後の該膨張黒鉛シートの重量減少率（％）で表示した。

## 【0045】

【表 1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
膨張黒鉛	98.9	95.9	98.9	91.9
五酸化燐	0.1	0.1	0.1	0.1
燐酸塩				
第一燐酸アルミニウム	1.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	9%	8%	8%

## 【0046】

【表 2】

	実 施 例			
	5	6	7	8
膨張黒鉛	97.8	95.6	93.8	91.8
五酸化磷	0.2	0.2	0.2	0.2
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	2.0	4.0	6.0	8.0
重量減少率	9%	8%	6%	5%

【0047】

【表 3】

	実 施 例			
	9	10	11	12
膨張黒鉛	89.8	87.8	85.8	83.8
五酸化磷	0.2	0.2	0.2	0.2
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	10.0	12.0	14.0	16.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

【0048】

【表 4】

	実 施 例			
	13	14	15	16
膨張黒鉛	95.6	91.6	95.3	91.3
五酸化燐	0.4	0.4	0.7	0.7
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	8.0
重量減少率	6%	5%	5%	5%

【0049】

【表 5】

	実 施 例			
	17	18	19	20
膨張黒鉛	95.0	91.0	94.5	94.0
五酸化燐	1.0	1.0	1.5	2.0
磷酸塩				
第一磷酸アルミニウム	4.0	8.0	4.0	4.0
重量減少率	5%	5%	5%	5%

【0050】

## 【実施例 21～28】

前記実施例と同様にして膨張倍率 240 倍の膨張黒鉛粒子を用いて酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 100 重量部を撈拌しながら、該酸処理黒鉛

原料 100 重量部に、硫酸 10 重量部、硝酸 10 重量部、リン酸 10 重量部、水 10 重量部を添加し、攪拌して均一な混合物を得た。

ノール 20 重量部で希釈した溶液を噴霧状に配合し、均一に撈拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例と同様の方法で膨張黒鉛シートを作製した。

## 【0051】

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表6～表7に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量%である。また、膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

## 【0052】

【表6】

	実 施 例			
	2 1	2 2	2 3	2 4
膨張黒鉛	9 7 . 6	9 5 . 6	9 3 . 6	9 1 . 6
五酸化磷	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4
磷酸塩				
第一磷酸カルシウム	2 . 0	4 . 0	6 . 0	8 . 0
重量減少率	9 %	9 %	6 %	6 %

## 【0053】

【表7】

	実 施 例			
	2 5	2 6	2 7	2 8
膨張黒鉛	9 7 . 4	9 5 . 4	9 5 . 2	9 3 . 2
五酸化磷	0 . 6	0 . 6	0 . 8	0 . 8
磷酸塩				
第一磷酸カルシウム	2 . 0	4 . 0	4 . 0	6 . 0
重量減少率	9 %	6 %	6 %	6 %

## 【0054】



## 【比較例 1 ～ 5】

前記実施例と同様にして膨張倍率 2 5 0 倍の膨張黒鉛粒子を用いて酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸塩として濃度 8 4 % のオルト磷酸水溶液 0 . 3 ～ 1 . 7 重量部を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例と同様の方法で膨張黒鉛シートを作製した。

## 【0 0 5 5】

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表 8 に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量 % で表示し、また膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

## 【0 0 5 6】

【表 8】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
膨張黒鉛	9 9 . 8	9 9 . 6	9 9 . 4	9 9 . 2	9 9 . 0
五酸化磷	0 . 2	0 . 4	0 . 6	0 . 8	1 . 0
重量減少率	4 0 %	1 8 %	1 6 %	1 5 %	1 5 %

## 【0 0 5 7】

## 【比較例 6 ～ 9】

前記実施例と同様にして膨張倍率 2 3 0 倍の膨張黒鉛粒子を用いて酸処理黒鉛原料を作製した。該酸処理黒鉛原料 1 0 0 重量部を攪拌しながら、該酸処理黒鉛原料に磷酸塩として濃度 5 0 % の第一磷酸アルミニウム水溶液 8 . 4 ～ 3 8 重量部を噴霧状に配合し、均一に攪拌して湿潤性を有する混合物を得た。以下、前記実施例と同様の方法で膨張黒鉛シートを作製した。

## 【0 0 5 8】

このようにして得た膨張黒鉛シートの成分組成および当該膨張黒鉛シートの酸化消耗率について試験した結果を表9に示す。なお、表中の成分組成の数値は重量%で表示し、また膨張黒鉛シートの酸化消耗率は、前記実施例と同様の方法で評価した。

【0059】

【表9】

	比較例			
	6	7	8	9
膨張黒鉛	96	92	88	84
第一磷酸アルミニウム	4	8	12	16
重量減少率	43%	39%	25%	24%

【0060】

実施例1～28の膨張黒鉛シートは当該シート中に磷酸の脱水反応によって生成した五酸化磷と磷酸塩が含有されているため、700℃の高温条件下においても両者の相乗効果が発揮され、酸化消耗率（重量減少率）は極めて低い値を示し、耐熱性を有することが判る。一方、膨張黒鉛中に磷酸または磷酸塩をそれぞれ単独で含有する比較例の膨張黒鉛シートは、酸化消耗率（重量減少率）が高く、とくに磷酸塩を単独で含有する膨張黒鉛シート（比較例6～9）は酸化消耗率が極めて高く、耐熱性に劣っていることが判る。

【0061】

上述した実施例8および実施例15の膨張黒鉛シートの諸性質は表10に示す通りである。

【0062】

【表 1 0】

		単位	実施例 8	実施例 1 5	製 品
厚さ		mm	0.37	0.36	0.38
実測密度		g/cm <sup>3</sup>	1.07~1.13	1.07~1.13	1.07~1.13
引張強度		kgf/cm <sup>2</sup>	50.4	52.1	55.3
圧縮率	70kgf/cm <sup>2</sup>	%	16.4	21.7	18.9
	350kgf/cm <sup>2</sup>		40.7	44.7	41.5
復元率	70kgf/cm <sup>2</sup>		39.5	30.6	38.6
	350kgf/cm <sup>2</sup>		18.3	17.2	19.0
応力緩和率		%	1.5	1.2	0.8
可撓性	縦方向	回	10	12	13
	横方向		20	23	23
電気抵抗率(面方向)		μΩcm	870	810	850

## 【0 0 6 3】

表 1 0 から、酸化消耗率が極めて低く、耐熱性を備えた実施例 4 および実施例 1 5 の膨張黒鉛シートは、膨張黒鉛シートの本来具有する諸性質を何等損なうことなく製品とほぼ同等の諸性質を具備していることが判る。但し、表 1 0 中の「製品」は東洋炭素(株)製の膨張黒鉛シート「品番 P F - 3 8 D」を表す。

## 【0 0 6 4】

また、表 1 0 中の可撓性の評価は、図 2 に示す試験装置を用いて幅 1 0 mm、長さ 1 0 0 mm の試料(膨張黒鉛シート)を交互に 9 0 度の角度に曲げて当該試料が切断するまでの回数で示した。図 2 中、符号 1 は試料、2 は 5 0 g の重り、3 は曲げ幅を示す。

図 2 試験装置

上述の実施例から明らかなように、本発明の膨張黒鉛シートは、当該シート中に五酸化燐と燐酸塩を所定量の割合で含有したことで、耐熱性を有し、7 0

0℃以上の高温条件下においても酸化消耗率が極めて低いという効果を発揮するとともに本来具有する膨張黒鉛シートの諸性質を何等損なうことなく同等の性質を具備するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

膨張黒鉛シート中の五酸化リンと磷酸塩の含有量を一定（4 重量％）とし、五酸化リンの含有量を種々変化させたときの膨張黒鉛シートの酸化消耗率を測定した結果を示すグラフである。

【図 2】

膨張黒鉛シートの可撓性を評価する試験装置の一例を示す図である。

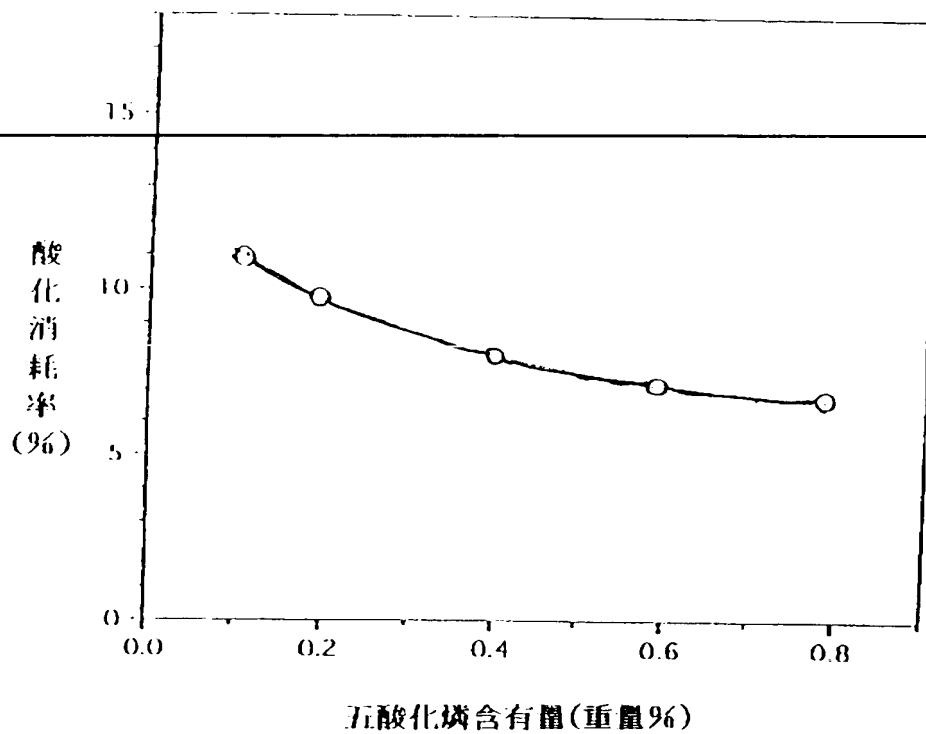
【符号の説明】

1. 試料（膨張黒鉛シート）
2. 重り
3. 曲げ幅

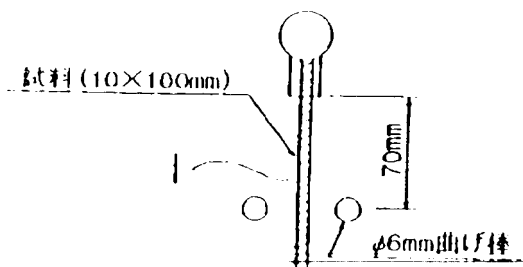
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



1  
2

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

7 0 0 ℃以上の高温条件下に長時間暴露した場合においても、空気中での酸化消耗率が低く耐熱性に優れ、しかもこの種膨張黒鉛シートとして要求されるその他の各種性能を満足し得る膨張黒鉛シートおよびその製造方法を提供すること。

---

【解決手段】

五酸化磷及び磷酸塩を膨張黒鉛シート中に含有せしめること。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第200493号
受付番号	59900678581
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成11年 7月16日

---

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 7月14日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222842]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

---

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号  
氏 名 東洋炭素株式会社